

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/029162 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03528
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. September 2002 (20.09.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 48 378.3 29. September 2001 (29.09.2001) DE
102 29 086.5 28. Juni 2002 (28.06.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CERAMTEC AG [DE/DE]; Innovative Ceramic En-
gineering, Fabrikstrasse 23 - 29, 73207 Plochingen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HELKE, Günter
[DE/DE]; Sonnenstrasse 28, 91207 Lauf-Heuchling (DE).
- (74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel
Aktiengesellschaft, - Patente, Marken & Lizenzen -,
Kaiserstrasse 1, 53840 Troisdorf (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PIEZOELECTRIC CERAMIC MATERIALS BASED ON LEAD ZIRCONATE TITANATE (PZT) HAVING THE CRYSTAL STRUCTURE OF PEROVSKITE

(54) Bezeichnung: PIEZOELEKTRISCHE KERAMISCHE WERKSTOFFE AUF DER BASIS VON BLEIZIRKONATTITANAT (PZT) MIT KRISTALLSTRUKTUR DES PEROWSKITS

(57) Abstract: The invention relates to piezoelectric ceramic materials based on the system $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, i.e. solid solutions of lead zirconate PbTiO_3 , characterized by having very good dielectric and electromechanical properties that can be adapted for different uses by modifying the composition. The piezoelectric ceramic materials based on the system $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ are modified in order to obtain a high level of piezoelectric activity. The invention provides piezoelectric ceramic materials based on lead zirconate titanate (PZT) having the crystal structure of perovskite with formula $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, which are characterized by a substitution of heterovalent acceptor and donator ions at Zr/Ti sites.

(57) Zusammenfassung: Piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskits. Piezokeramische Werkstoffe auf der Basis des Systems $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, d.h. feste Lösungen von Bleizirkonat PbTiO_3 , zeichnen sich durch sehr gute dielektrische und elektromechanische Eigenschaften aus, die durch Modifikation der Zusammensetzung für unterschiedliche Anwendungen angepasst werden können. Die piezoelektrischen keramischen Werkstoffe auf der Basis des Systems $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ sind so zu modifizieren, dass ein hoher Level der piezoelektrischen Aktivität eingestellt wird. Erfindungsgemäß werden piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskits mit der Formel $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ vorgeschlagen, die durch eine Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen gekennzeichnet sind.

WO 03/029162 A2

**Piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von
Bleizirkonattitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskits**

Die Erfindung betrifft Piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskits mit der Formel
5 $A^2+B^4+O_3^{2-}$.

Piezokeramische Werkstoffe auf der Basis des Systems $Pb(Zr,Ti)O_3$, d.h. feste Lösungen von Bleizirkonat $PbZrO_3$ und Bleititanat $PbTiO_3$, zeichnen sich durch sehr gute dielektrische und elektromechanische Eigenschaften aus, die durch Modifikation der Zusammensetzung für unterschiedliche Anwendungen
10 angepasst werden können.

Zur Erfüllung strenger Anforderungen bei speziellen Anwendungen wurden unterschiedliche Techniken zur Modifikation der Zusammensetzung entwickelt. Die Modifikation der Zusammensetzung ergibt sich durch teilweise Substitution von Ionen gleicher Wertigkeit an Pb-Plätzen und Zr/Ti-Plätzen und durch
15 Dotierung mit Ionen abweichender Wertigkeit ebenso wie durch Substitution von Ionen-Komplexen.

Durch die Dotierung mit Ionen abweichender Wertigkeit werden in Abhängigkeit von Ionenradius und Wertigkeit unterschiedliche Effekte erzielt. Durch „Donator-Ionen“ wie La^{3+} und Nd^{3+} auf Pb^{2+} -Plätzen oder Nb^{5+} auf $(Zr/Ti)^{4+}$ -Plätzen
20 ergeben sich sogenannte „weiche“ Piezokeramiken, die sich insbesondere durch eine große Dielektrizitätskonstante und eine hohe piezoelektrische Aktivität auszeichnen. Durch „Akzeptor-Ionen“ wie K^+ und Na^+ auf Pb^{2+} -Plätzen oder Fe^{3+} auf $(Zr/Ti)^{4+}$ -Plätzen ergeben sich sogenannte „harte“ Piezokeramiken, die sich insbesondere durch geringe dielektrische und mechanische Verluste, also eine
25 hohe Güte, und hohe Koerzitivfeldstärke auszeichnen.

Die durch die jeweilige Ionenart erzeugten Ladungsdefizite werden durch Bildung von, einfach geladenen, Blei- beziehungsweise Sauerstoff-Fehlstellen kompensiert.

Eine gekoppelte Substitution heterovalenter Ionen kann für die Steuerung der
5 Effekte von Donator- und Akzeptor-Ionen in Anspruch genommen werden. Dadurch wird es beispielsweise möglich, die durch Akzeptor-Dotierung hervorgerufenen Ladungs-Defizite mittels durch Donator-Dotierung entstehenden Ladungsüberschuss vollständig oder mindestens teilweise zu kompensieren. Durch die gekoppelte Substitution von Donator- und Akzeptor-Ionen ist es
10 möglich, die Stabilität von Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat bei Aufrechterhaltung der piezoelektrischen Aktivität und der hohen Dielektrizitätskonstante deutlich zu erhöhen, wie aus der DE 198 40 488 A1 bekannt ist.

Vielfältige Möglichkeiten der Modifikation von festen Lösungen des Systems
15 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ergeben sich mit der, teilweisen, Substitution von komplexen Verbindungen als valenzkompensierte Zusammensetzungen in Vielkomponenten-Systemen mit der allgemeinen Schreibweise $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-}\sum_n \text{A}'_\alpha \text{A}''_\beta \text{B}'_\chi \text{B}''_\delta \text{O}_3$. Bei Zugabe nur einer dieser komplexen Verbindungen zu dem binären System der festen Lösungen $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3[\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3]$ können
20 "ternäre" feste Lösungen mit einer großen Variationsbreite der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften gebildet werden. Zu solchen komplexen Verbindungen gehören auch solche mit der chemischen Formel $\text{A}^{2+}(\text{B}^{3+}_{1/2} \text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ mit $\text{A}^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ oder Ba^{2+} . Mit dem Ionenpaar $\text{B}^{3+}/\text{B}^{5+}$ ist auch eine gekoppelte Substitution von 3-wertigen Akzeptor-Ionen und 5-wertigen Donator-
25 Ionen, beispielsweise von $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ in einem Komplex $\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}_{1/2} \text{Nb}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$, an $(\text{Zr/Ti})^{4+}$ -Plätzen im System $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ gegeben. In diesem Fall bewirkt die gekoppelte Substitution eine Ladungsneutralität, so dass Ladungsdefizite, die durch Bildung geladener Fehlstellen ausgeglichen werden müssen, nicht

auftreten können. Trotzdem erfolgt mit der gekoppelten Substitution des Ionenpaares $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ eine Änderung der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften der in dieser Weise modifizierten PZT-Keramiken.

- 5 Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die piezoelektrischen keramischen Werkstoffe auf der Basis des Systems $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ so zu modifizieren, dass ein hoher Level der piezoelektrischen Aktivität eingestellt wird.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit Hilfe der kennzeichnenden Merkmale des ersten Anspruchs. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung werden in den
10 Unteransprüchen beansprucht.

Erfindungsgemäß sind Bleizirkonattitanat-Werkstoffe auf der Basis des Systems $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ durch Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen modifiziert. Durch gekoppelte Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen, d.h. an B^{4+} -Plätzen im Perowskit
15 mit der allgemeinen Formulierung $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, zur Bildung von nur partiell valenzkompensierten Zusammensetzungen des Systems PZT wird ein hoher Level der piezoelektrischen Aktivität eingestellt. Werkstoffe eines solchen Systems zeichnen sich durch eine hohe Curietemperatur und insbesondere auch durch eine gesteuerte Sinteraktivität aus, so dass unterschiedliche
20 Formgebungs- und Sinterverfahren für piezokeramische Bauteile aus Werkstoffen dieses Systems zum Einsatz kommen können.

Im modifizierten System PZT kommt beispielsweise eine gekoppelte Substitution von Al^{3+} -Akzeptor-Ionen und Nb^{5+} -Donator-Ionen in Zusammensetzungen mit der allgemeinen Formulierung $[\text{Pb}_{0,995}\text{Sr}_{0,02}][\text{Al}_{0,005}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0,975}\text{Nb}_{0,02}]\text{O}_3$ in Betracht.

Für den direkten Vergleich wurde die Zusammensetzung $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3 - 0,02\text{Sr}(\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$, eine valenzkompensierte gekoppelte Substitution von Akzeptor- und Donator-Ionen, herangezogen.

Die Eigenschaften der Zusammensetzung $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3 - 0,02\text{Sr}(\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ als Modellsubstanz mit dem hypothetischen Akzeptor-Donator-Komplex $(\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ zeigen, dass es nicht möglich ist, durch Valenzkompensation bei Substitution des Ionen-Paares $\text{Al}^{3+}\text{Nb}^{5+}$ im Ionenkomplex $\text{Sr}(\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ Werkstoffe mit einer hohen piezoelektrischen Aktivität und gesteuerter Sinteraktivität herzustellen. Die dielektrischen und elektromechanischen
 5 Kenngrößen von Zusammensetzungen mit valenzkompensierter gekoppelter Substitution sind wesentlich geringer als die der Zusammensetzung mit partieller Valenzkompensation.

Die Sintertemperaturen der Piezokeramiken des Systems $[\text{Pb}\text{Sr}_{0,02}][\text{Al}_{0,005}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0,995}\text{Nb}_{0,02}]\text{O}_3$ liegen bei 1100 bis 1200°C und damit etwa 50 bis 70°C
 15 unterhalb der Sintertemperaturen von Piezokeramiken des Systems $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3 - 0,02\text{Sr}(\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$.

Weitere Beispiele für eine gekoppelte Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen, d.h. B^{4+} -Plätzen, sind Zusammensetzungen des Systems mit der allgemeinen Formulierung $[\text{Pb}_{0,995}\text{Sr}_{0,02}][\text{Fe}_{0,005}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0,975}\text{Nb}_{0,02}]\text{O}_3$.
 20

Es folgen drei Beispiele für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowie ein Beispiel für eine Vergleichszusammensetzung:

1. Piezoelektrischer keramischer Werkstoff der Zusammensetzung
 $[\text{PbSr}_{0,02}][\text{Al}_{0,005}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,995}\text{Nb}_{0,02}]\text{O}_3$
 25 Formgebung: Trockenpressen

Sintertemperatur: 1200°C

Werkstoffdaten:

	Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	1980
	dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta, 10^{-4}$	155
5	planarer elektromechanischer Kopplungsfaktor k_p	0,66
	longitudinaler elektromechanischer	
	Kopplungsfaktor k_{33}	0,74
	Piezomodul $d_{33}, 10^{-12} \text{ C/N}$	495
	mechanischer Gütefaktor Q	70
10	Curietemperatur, °C	345

2. Piezoelektrischer keramischer Werkstoff der Zusammensetzung

$[\text{PbSr}_{0,02}][\text{Al}_{0,005}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,995}\text{Nb}_{0,02}]\text{O}_3$

Formgebung: Foliengießen

15 Sintertemperatur: 1180°C

Werkstoffdaten:

	Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	1860
	dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta, 10^{-4}$	160
	planarer elektromechanischer Kopplungsfaktor k_p	0,64
20	Piezomodul $d_{33}, 10^{-12} \text{ C/N}$	450
	mechanischer Gütefaktor Q	65
	Curietemperatur, °C	343

3. Piezoelektrischer keramischer Werkstoff der Zusammensetzung

25 $[\text{PbSr}_{0,02}][\text{Fe}_{0,005}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,995}\text{Nb}_{0,02}]\text{O}_3$

Formgebung: Trockenpressen

Sintertemperatur: 1200°C

Werkstoffdaten:

	Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	2010
30	dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta, 10^{-4}$	170
	planarer elektromechanischer Kopplungsfaktor k_p	0,66
	longitudinaler elektromechanischer	
	Kopplungsfaktor k_{33}	0,73
35	Piezomodul $d_{33}, 10^{-12} \text{ C/N}$	495
	mechanischer Gütefaktor Q	70
	Curietemperatur, °C	349

4. Piezoelektrischer keramischer Werkstoff der Zusammensetzung

40 $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3 - 0,02\text{Sr}(\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ als Modellsubstanz

Formgebung: Foliengießen

Sintertemperatur: 1250°C

Werkstoffdaten:

	Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	975
5	dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta, 10^{-4}$	45
	planarer elektromechanischer Kopplungsfaktor k_p	0,36
	Piezomodul $d_{33}, 10^{-12} \text{ C/N}$	305
	mechanischer Gütefaktor Q	125
	Curietemperatur, °C	355

10

Die erfindungsgemäßen piezoelektrischen keramischen Werkstoffe, die nach der Mischoxid-Technik hergestellt sind, eignen sich insbesondere zur Herstellung von Folien, die im metallisierten und polarisierten Zustand in Sensoren eingesetzt werden. Aus den Folien lassen sich mehrlagige Aktoren, insbesondere
 15 mit monolithischen Strukturen, herstellen. Die Sintertemperatur liegt vorteilhaft im Bereich von 1100 bis 1200°C.

Patentansprüche

1. Piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskits mit der Formel $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$, gekennzeichnet durch eine Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen.
2. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Substitution von partiell valenzkompensierenden Akzeptor- und Donator-Ionen-Paaren B^{3+}_y/B^{5+}_z zur Bildung von nur partiell valenzkompensierten Zusammensetzungen des Systems $Pb(Zr,Ti)O_3$, wobei $y < z$ und $y \leq 0,05$ ist.
3. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Zusammensetzungen eines Systems der festen Lösungen mit der allgemeinen Formulierung $Pb_{1-w}Sr_z[B^{3+}_y(Zr_xTi_{1-x})_{1-y-z}Nb_z]O_3$ eine gekoppelte Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen vorliegt, wobei $w = 0,00$ bis $0,05$, $x = 0,50$ bis $0,55$ ist und der B^{4+} -Platz mit Al^{3+} - oder Fe^{3+} -Ionen besetzt ist.
4. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das System eine Zusammensetzung nach der Formel $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}][Al_{0,005}(Zr_xTi_{1-x})_{0,975}Nb_{0,02}]O_3$ mit $x = 0,50$ bis $0,55$ aufweist.
5. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Werkstoff des Systems einer Zusammensetzung von $PbSr_{0,02}[Al_{0,005}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})_{0,995}Nb_{0,02}]O_3$ entspricht.

6. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das System eine Zusammensetzung nach der Formel $[\text{Pb}_{0,995}\text{Sr}_{0,02}][\text{Fe}_{0,005}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0,975}\text{Nb}_{0,02}]\text{O}_3$ mit $x=0,50$ bis $0,55$ aufweist.
7. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Werkstoff des Systems einer Zusammensetzung von $\text{PbSr}_{0,02}[\text{Fe}_{0,005}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,995}\text{Nb}_{0,02}]\text{O}_3$ entspricht.
8. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstoffe nach der Mischoxid-Technik hergestellt sind.
9. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstoffe bei Temperaturen im Bereich von 1100°C bis 1200°C gesintert sind.
10. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstoffe zur Herstellung piezokeramischer Folien verwendbar sind.
11. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Folien im metallisierten und polarisierten Zustand in Sensoren eingesetzt sind.
12. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folien in mehrlagigen Strukturen in Aktoren eingesetzt sind.
13. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen monolithisch sind.